

PCT/JP03/04202

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

02.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-100337

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-100337 ]

出 願 人

Applicant(s):

大八化学工業株式会社

REC'D 05 JUN 2003

WIPO

PCT

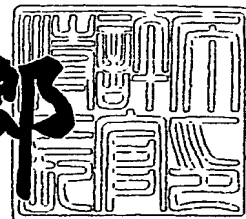
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17 (1)(a) OR (b)

2003年 5月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035765

【書類名】 特許願

【整理番号】 19502JP

【提出日】 平成14年 4月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08K . 5/10

【発明者】

    【住所又は居所】 京都府相楽郡精華町光台 7 丁目 2 4 - 2 4

    【氏名】 藤田 裕規

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田西 2 - 9

    【氏名】 澤 治

【特許出願人】

    【識別番号】 000149561

    【氏名又は名称】 大八化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065215

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三枝 英二

    【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076510

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

    【識別番号】 100086427

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

    【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707707

特 2002-100337

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】エステル化合物、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用可塑剤及び生分解性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式（1）で表されるエステル化合物。

【式1】



（式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式（2）で表される）

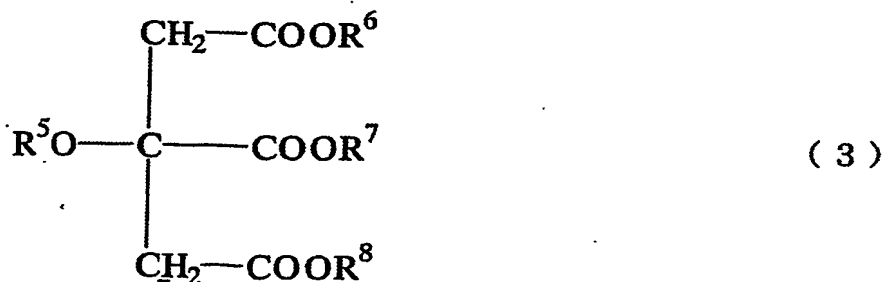
【式2】



（式中、 $R^3$ は $C_1 \sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^4$ は $C_1 \sim 10$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_6 \sim 12$ のアリール基、 $C_7 \sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7 \sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $m$ は0～8の整数を示し、 $n$ は0～6の整数を示す）

【請求項2】 下記の一般式（3）で表されるエステル化合物。

【式3】



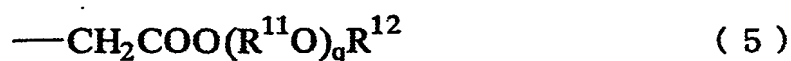
（式中、 $R^5$ はH、 $C_1 \sim 5$ の脂肪族アシル基または $C_6 \sim 12$ の芳香族アシル基を示し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式（4）または一般式（5）で表わされる）

【式 4】



(式中、 $\text{R}^9$ は $\text{C}_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{10}$ は $\text{C}_1\sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $\text{C}_6\sim 12$ のアリール基、 $\text{C}_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $\text{C}_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $p$ は $0\sim 6$ の整数を示す)

【式 5】



(式中、 $\text{R}^{11}$ は $\text{C}_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{12}$ は $\text{C}_1\sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $\text{C}_6\sim 12$ のアリール基、 $\text{C}_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $\text{C}_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $q$ は $0\sim 6$ の整数を示す)

【請求項 3】 脂肪族多塩基酸と 2 種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステルからなる生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用可塑剤。

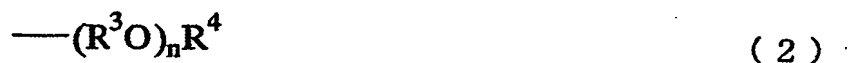
【請求項 4】 エステルが下記の一般式 (1) で表される化合物である請求項 3 に記載の生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用可塑剤。

【式 6】



(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式 (2) で表される)

【式 7】

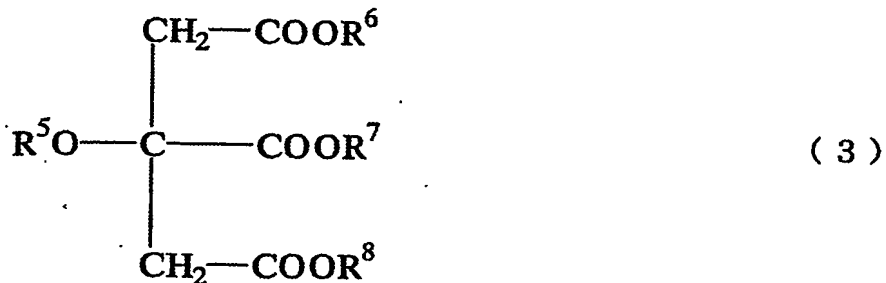


(式中、 $\text{R}^3$ は $\text{C}_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}^4$ は $\text{C}_1\sim 10$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $\text{C}_6\sim 12$ のアリール基、 $\text{C}_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $\text{C}_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $m$ は $0\sim 8$ の整数を示し、 $n$ は $0\sim 6$ の整数を示す)

【請求項 5】 エステルが下記の一般式 (3) で表される化合物である請求

項3に記載の生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用可塑剤。

【式8】



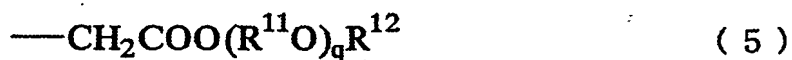
(式中、 $\text{R}^5$ はH、 $\text{C}_1\sim 5$ の脂肪族アシル基または $\text{C}_6\sim 12$ の芳香族アシル基を示し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式(4)または一般式(5)で表わされる)

【式9】



(式中、 $\text{R}^9$ は $\text{C}_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{10}$ は $\text{C}_1\sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $\text{C}_6\sim 12$ のアリール基、 $\text{C}_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $\text{C}_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $p$ は0～6の整数を示す)

【式10】



(式中、 $\text{R}^{11}$ は $\text{C}_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{12}$ は $\text{C}_1\sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $\text{C}_6\sim 12$ のアリール基、 $\text{C}_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $\text{C}_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $q$ は0～6の整数を示す)

【請求項6】 (i) 生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂と、(ii) 脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステルからなる可塑剤とを含む生分解性樹脂組成物。

【請求項7】 可塑剤が下記の一般式(1)で表される化合物である請求項6に記載の生分解性樹脂組成物。

【式 1 1】



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式(2)で表される)

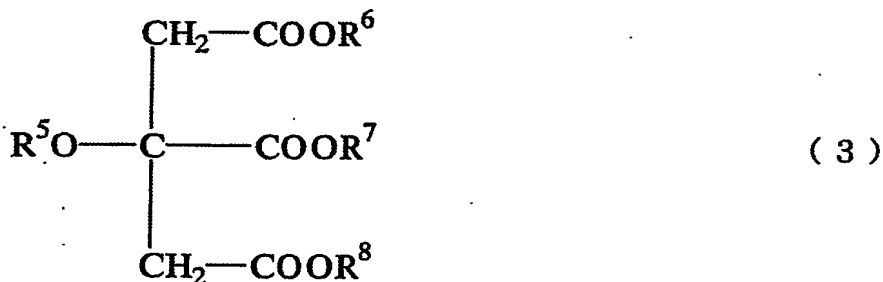
【式 1 2】



(式中、 $R^3$ は $C_1 \sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^4$ は $C_1 \sim 10$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_6 \sim 12$ のアリール基、 $C_7 \sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7 \sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $m$ は $0 \sim 8$ の整数を示し、 $n$ は $0 \sim 6$ の整数を示す)

【請求項 8】 可塑剤が下記の一般式(3)で表される化合物である請求項 6 に記載の生分解性樹脂組成物。

【式 1 3】



(式中、 $R^5$ は $H$ 、 $C_1 \sim 5$ の脂肪族アシル基または $C_6 \sim 12$ の芳香族アシル基を示し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式(4)または一般式(5)で表わされる)

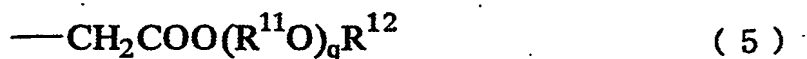
【式 1 4】



(式中、 $R^9$ は $C_1 \sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^{10}$ は $C_1 \sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $C_6 \sim 12$ のアリール基、 $C_7 \sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7 \sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $p$ は $0 \sim 6$ の整数を示す)



【式 15】



(式中、 $\text{R}^{11}$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{12}$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ のアリール基、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{15}$ のアリールアルキル基または $\text{C}_7\sim\text{C}_{15}$ のアルキルアリール基を示し、 $q$ は0～6の整数を示す)

【請求項9】 生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂が、ヒドロキシカルボン酸の縮合により得られる樹脂及び脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの縮合により得られる樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項6、7または8に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項10】 生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂がポリ乳酸である請求項9に記載の樹脂組成物。

【請求項11】 生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂がポリブチレンサクシネートまたは／及びポリブチレンサクシネートアジペートである請求項9に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フィルム、シートのような柔軟性が必要とされる成形品等に使用される生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤として用いられるエステル化合物、及び、このエステル化合物からなる生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤に関する。また本発明は、この可塑剤を配合した生分解性樹脂組成物、詳しくは、耐水性に優れるとともに可塑剤が成形品の表面へ移行（ブリードアウト）し難い生分解性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

生分解性又は自然環境下で分解するポリマーが、環境保護の見地から注目されている。このため、ポリ乳酸、乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導されるポリエス

テル等の研究が活発に行われている。

【0003】

特にポリ乳酸は、農産物を原料として製造されるために資源の枯渇の問題がない点で望ましい材料である。近年、原料のL-乳酸が発酵法により大量かつ安価に製造されるようになってきた。しかし、ポリ乳酸は、結晶性が高く分子構造が剛直であるために、硬くて脆く、柔軟性に乏しいという難点がある。そのため、そのままでは、フィルムや包装材等の柔軟性が必要とされる用途には適さない。

【0004】

ポリ乳酸を軟質化するための方法としては、可塑剤の添加、軟質ポリマーのブレンドまたはコポリマー化等の方法が考えられる。しかし、軟質ポリマーをブレンドする場合には、生分解性の観点よりポリブチレンサクシネート等の生分解性樹脂のブレンドに限られる。そのため、十分な柔軟性を付与するためには多量に添加する必要があり、その結果、ポリ乳酸の特徴を損なう恐れがある。コポリマー化の場合には、結晶性およびガラス転移点の低下に伴い、融点、耐熱性等の物性が変化する。

一方、可塑剤を添加する場合には、可塑剤が表面に浸み出して（ブリード）表面を汚したり、成形品の透明性が損なわれる場合が多い。このため、下記のように様々な可塑剤が提案されている。

【0005】

例えば、特開平4-335060号公報には、ポリ乳酸に可塑剤を添加した組成物が開示されており、可塑剤として、アジピン酸ジイソプロピル、セバチン酸ジオクチルが効果の良好なものとして記載されている。しかし、その可塑効果は小さく、一般フィルム用途に使用するには柔軟性が低い。この公報には、さらに、フタル酸系可塑剤としてフタル酸ジエチルが記載されている。しかしながら、フタル酸ジエチルは、その可塑効果が小さく、ブリードアウトが発生しやすく、揮発しやすい。

【0006】

また、特開平11-35808号公報及び特開平-181262号公報には、ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーに、エーテルエステル系可塑剤を使用す

ることが開示されている。しかしながら、このエーテルエステル系可塑剤は、可塑剤自身の耐水性が不十分であり、フィルム等の成形品にした場合に、引張強度が弱い等の難点がある。

【0007】

また、特開2000-136300号公報には、可塑剤としてポリプロピレングリコールジベンゾエートを含む乳酸系ポリマーが開示されている。しかしながら、この可塑剤は樹脂に対する相溶性が悪く、そのために可塑化効果が小さく、一般フィルム用途には使用し難い。

【0008】

また、特開2000-198908号公報には、可塑剤としてアセチルトリブチルサイトレート、ジオクチルフタレート又はジイソデシルアジペート等を単独でポリ乳酸に使用することが開示されている。しかしながら、これらの可塑剤はブリードアウトし易く、可塑化効果も悪い。

【0009】

一方、特開2001-294736号公報には、脂肪族ポリエステル樹脂としてポリ乳酸に可塑剤としてビス（ブチルジグリコール）アジペート等を単独で使うことが開示されている。しかしながら、これらの可塑剤はブリードアウトし易く、耐水性及び可塑化効果も悪い。

【0010】

このように、生分解性樹脂の可塑剤として、満足できるものは開発されていないのが現状である。そこで、複数の可塑剤を併用することにより欠点を補い合うことも考えられるが、製造工程が複雑になり、また基材樹脂に対する各可塑剤の相溶性の違いにより、各可塑剤を均一に混合することが困難な場合がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤として望まれる特性を自由に設計できるエステル化合物、このようなエステル化合物からなる生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤、このようなエステル化合物を可塑剤として含有する生分解性樹脂組成物を提供することを第1の課題とする。

本発明は、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤として使用する場合に、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物を与えるエステル化合物、このようなエステル化合物からなる生分解性樹脂用の可塑剤、及び、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物を提供することを第2の課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、脂肪族系ポリエステル樹脂に、可塑剤として、脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコール又はエーテルアルコールとのエステル（混基エステル）を使用することにより、単一エステルを単独使用または混合使用するだけでは得られなかった特性、特に耐水性及び耐ブリード性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

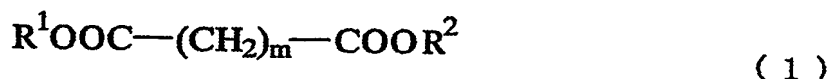
即ち、本発明は、以下の各項のエステル化合物、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用可塑剤及び生分解性樹脂組成物を提供する。

【0014】

項1. 下記的一般式(1)で表されるエステル化合物。

【0015】

【式16】



【0016】

(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに異なって、それぞれ下記的一般式(2)で表される)

【0017】

【式17】



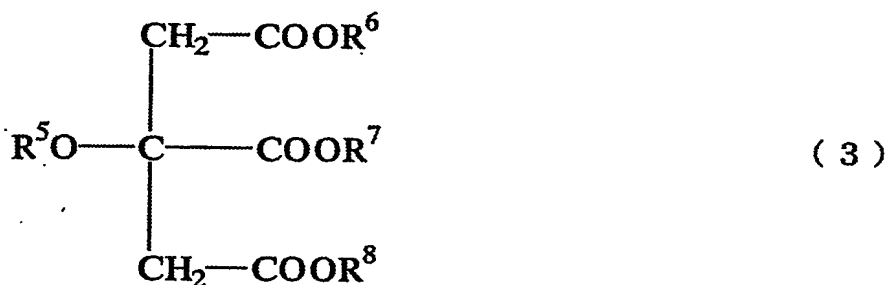
【0018】

(式中、 $R^3$ は $C_1 \sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^4$ は $C_1 \sim 10$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_6 \sim 12$ のアリール基、 $C_7 \sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7 \sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $m$ は $0 \sim 8$ の整数を示し、 $n$ は $0 \sim 6$ の整数を示す)

項2. 下記的一般式(3)で表されるエステル化合物。

【0019】

【式18】



【0020】

(式中、 $R^5$ はH、 $C_1 \sim 5$ の脂肪族アシル基または $C_6 \sim 12$ の芳香族アシル基を示し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は全てが同一ではなく、それぞれ下記的一般式(4)または一般式(5)で表わされる)

【0021】

【式19】

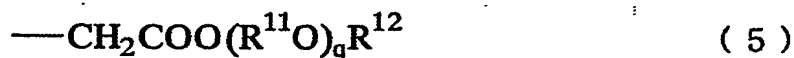


【0022】

(式中、 $R^9$ は $C_1 \sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^{10}$ は $C_1 \sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $C_6 \sim 12$ のアリール基、 $C_7 \sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7 \sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $p$ は $0 \sim 6$ の整数を示す)

【0023】

【式20】



【0024】

(式中、 $R^{11}$ は $C_1 \sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^{12}$ は $C_1 \sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $C_6 \sim 12$ のアリール基、 $C_7 \sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7 \sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $q$ は0～6の整数を示す)

項3. 脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステルからなる生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用可塑剤。

【0025】

項4. エステルが下記的一般式(1)で表される化合物である項3に記載の生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用可塑剤。

【0026】

【式21】



【0027】

(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに異なって、それぞれ下記的一般式(2)で表される)

【0028】

【式22】



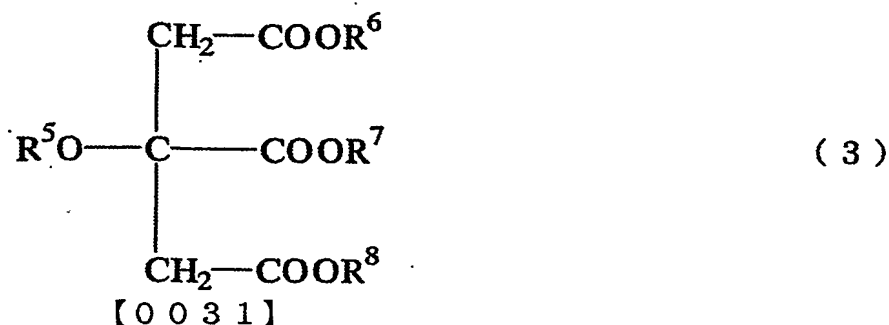
【0029】

(式中、 $R^3$ は $C_1 \sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^4$ は $C_1 \sim 10$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_6 \sim 12$ のアリール基、 $C_7 \sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7 \sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $m$ は0～8の整数を示し、 $n$ は0～6の整数を示す)

項5. エステルが下記的一般式(3)で表される化合物である項3に記載の生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用可塑剤。

【0030】

【式 23】



(式中、 $\text{R}^5$ はH、 $\text{C}_1\sim 5$ の脂肪族アシル基または $\text{C}_6\sim 12$ の芳香族アシル基を示し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式(4)または一般式(5)で表わされる)

【0032】

【式 24】

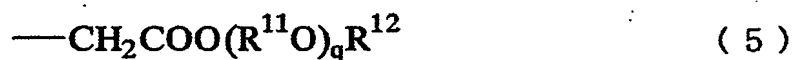


【0033】

(式中、 $\text{R}^9$ は $\text{C}_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{10}$ は $\text{C}_1\sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $\text{C}_6\sim 12$ のアリール基、 $\text{C}_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $\text{C}_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $p$ は0～6の整数を示す)

【0034】

【式 25】



【0035】

(式中、 $\text{R}^{11}$ は $\text{C}_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{12}$ は $\text{C}_1\sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $\text{C}_6\sim 12$ のアリール基、 $\text{C}_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $\text{C}_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $q$ は0～6の整数を示す)

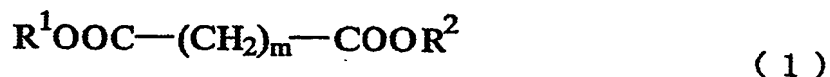
項6. (i) 生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂と、(ii) 脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステルからなる可塑剤とを含む生分解性樹脂組成物。

【0036】

項7. 可塑剤が下記の一般式(1)で表される化合物である項6に記載の生分解性樹脂組成物。

【0037】

【式26】



【0038】

(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式(2)で表される)

【0039】

【式27】



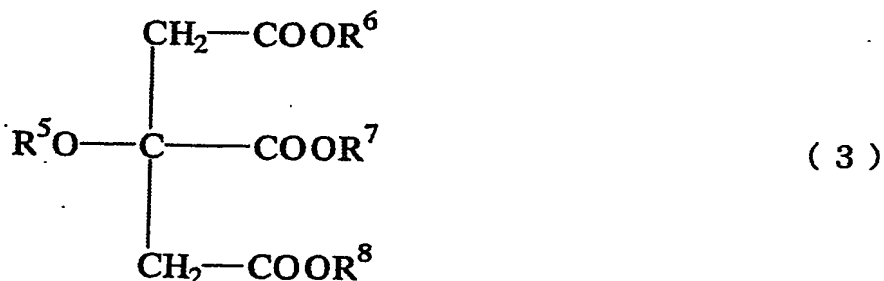
【0040】

(式中、 $R^3$ は $C_1 \sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^4$ は $C_1 \sim 10$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_6 \sim 12$ のアリール基、 $C_7 \sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7 \sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $m$ は0～8の整数を示し、 $n$ は0～6の整数を示す)

項8. 可塑剤が下記の一般式(3)で表される化合物である項6に記載の生分解性樹脂組成物。

【0041】

【式28】



【0042】



(式中、 $R^5$ はH、 $C_1\sim 5$ の脂肪族アシル基または $C_6\sim 12$ の芳香族アシル基を示し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は全てが同一ではなく、それぞれ下記の一般式(4)または一般式(5)で表わされる)

【0043】

【式29】

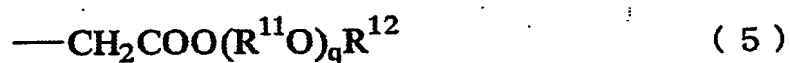


【0044】

(式中、 $R^9$ は $C_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^{10}$ は $C_1\sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $C_6\sim 12$ のアリール基、 $C_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $p$ は0~6の整数を示す)

【0045】

【式30】



【0046】

(式中、 $R^{11}$ は $C_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^{12}$ は $C_1\sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $C_6\sim 12$ のアリール基、 $C_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $q$ は0~6の整数を示す)

項9. 生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂が、ヒドロキシカルボン酸の縮合により得られる樹脂及び脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの縮合により得られる樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である項6、7または8に記載の生分解性樹脂組成物。

【0047】

項10. 生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂がポリ乳酸である項9に記載の樹脂組成物。

【0048】

項11. 生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂がポリブチレンサクシネートまたは／及びポリブチレンサクシネートアジペートである項9に記載の樹脂組成物

【0049】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

(I) エステル化合物基本的構成

本発明のエステル化合物は、脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステル（以下、「混基エステル」という）である。

【0050】

単一エステルについて説明すると、多塩基酸に単一のアルコールまたはエーテルアルコールを反応させることによって、単一種類のエステル基を有する多塩基酸エステルが得られる。例えば、1モルのアジピン酸と2モルのメタノールを反応させることによりジメチルアジペートが得られる。一方、多塩基酸にアルコールまたはエーテルアルコールを反応させる際に、少なくとも1つは異なるアルコールまたはエーテルアルコールを用いることにより、同一分子中に異なるエステル基を有する多塩基酸エステルが得られる。本発明では、このようなエステルを混基エステルと言う。例えば、1モルのアジピン酸と1モルのメタノールおよび1モルのブタノールとから、混基エステルであるメチルブチルアジペートが得られる。

本発明のエステル化合物において、脂肪族多塩基酸としては、それには限定されないが、通常2価又は3価の直鎖状又は分岐鎖状の飽和脂肪族多塩基酸を採用できる。また、炭素数は、通常2～20程度、特に4～10程度のものを使用できる。

【0051】

アルコールとしては、それには限定されないが、通常直鎖または分岐状の飽和脂肪族アルコール又は芳香族のアルコールを採用できる。また、炭素数は、通常1～20程度、特に4～10程度のものを使用できる。

【0052】

エーテルアルコールとしては、それには限定されないが、前記アルコールのエ

チレンオキサイド付加物、プロピレン付加物、ブチレン付加物等であって、炭素数が、通常3～20程度、特に3～10程度のものを使用できる。

【0053】

本発明のエステル化合物としては、代表的には、以下の一般式(1)で表される二塩基酸エステル化合物(B1)及び以下の一般式(3)で表されるクエン酸エステル化合物(B2)が挙げられる。

二塩基酸エステル化合物(B1)

混基エステルのうち、二塩基酸エステル(B1)は、下記の一般式(1)で表される化合物である。

【0054】

【式31】



【0055】

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、互いに異なって、それぞれ下記の一般式(2)で表される)

【0056】

【式32】



【0057】

(式中、 $R^3$ は $C_1 \sim 6$ のアルキレン基を示し、 $R^4$ は $C_1 \sim 10$ の直鎖または分岐状のアルキル基、 $C_6 \sim 12$ のアリール基、 $C_7 \sim 15$ のアリールアルキル基または $C_7 \sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $m$ は0～8の整数を示し、 $n$ は0～6の整数を示す)

二塩基酸エステル(B1)の原料となる二塩基酸の具体例としては、例えば蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。これらの中ではコハク酸またはアジピン酸が好ましい。

## 【0058】

一方、二塩基酸エステル（B1）の原料となるアルコールの具体例としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1,1-ジメチル-1-エタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、フェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等が挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等が好ましく、ベンジルアルコール、1-ブタノール、オクタノール、フェネチルアルコールがより好ましい。

## 【0059】

また、二塩基酸エステル（B1）の原料となるエーテルアルコールとしては、上記アルコールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。具体例としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノベンジルエーテルのようなエチレンオキサイド付加物；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノベンジルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノベンジルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレ

ングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノベンジルエーテルのようなプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0060】

これらの中では、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が好ましく、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがより好ましい。

【0061】

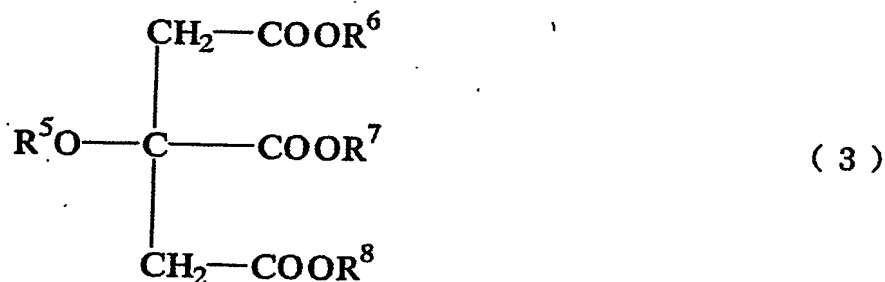
上記二塩基酸とアルコールまたはエーテルアルコールとの反応によって得られる具体的な化合物としては、例えばメチルジグリコールブチルジグリコールアジペート、ベンジルメチルジグリコールアジペート、ベンジルブチルジグリコールアジペート等が挙げられる。

#### クエン酸エステル (B2)

クエン酸エステル (B2) は下記的一般式 (3) で示される化合物である。

【0062】

【式 33】



【0063】

(式中、 $\text{R}^5$ はH、 $\text{C}_1\sim 5$ の脂肪族アシル基または $\text{C}_6\sim 12$ の芳香族アシル基を示し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は全てが同一ではなく、それぞれ下記的一般式 (4) または一般式 (5) で表わされる)

【0064】

【式 3 4】

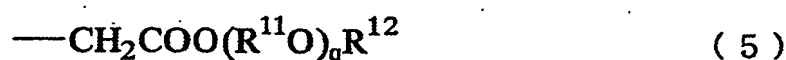


【0065】

(式中、 $\text{R}^9$ は $\text{C}_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{10}$ は $\text{C}_1\sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $\text{C}_6\sim 12$ のアリール基、 $\text{C}_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $\text{C}_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $p$ は0～6の整数を示す)

【0066】

【式 3 5】



【0067】

(式中、 $\text{R}^{11}$ は $\text{C}_1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{12}$ は $\text{C}_1\sim 10$ の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、 $\text{C}_6\sim 12$ のアリール基、 $\text{C}_7\sim 15$ のアリールアルキル基または $\text{C}_7\sim 15$ のアルキルアリール基を示し、 $q$ は0～6の整数を示す)

上述したように、 $\text{R}^5$ は水素原子、炭素数1から5の脂肪族アシル基または炭素数6から12の芳香族アシル基であるが、特に炭素数2～4の脂肪族アシル基または炭素数7～10の芳香族アシル基が好ましく、アセチル基又はベンゾイル基がより好ましい。

$\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{11}$ は炭素数1～6のアルキレン基であるが、特にエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が好ましく、エチレン基がより好ましい。

【0068】

$\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{12}$ は炭素数1～10の直鎖または分岐状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～15のアリールアルキル基または炭素数7～15のアルキルアリール基であるが、特に炭素数2～8の直鎖または分岐状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアリールアルキル基または炭素数7～10のアルキルアリール基であることが好ましい。 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{12}$ の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基またはベンジル基等が挙げられ、中でもエチ

ル基、プロピル基、ブチル基等が好ましく、エチル基、ブチル基がより好ましい。  
 $p$  及び  $q$  は 0 から 6 の整数であり、好ましくは 0 ～ 4 である。

# 【0069】

クエン酸エステル化合物 (B 2) の具体的な化合物としては、例えばメトキシカルボニルメチルジメチルサイトレート、メトキシカルボニルメチルジエチルサイトレート、メトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、エトキシカルボニルメチルジメチルサイトレート、エトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、エトキシカルボニルメチルジオクチルサイトレート、ブトキシカルボニルメチルジメチルサイトレート、ブトキシカルボニルメチルジエチルサイトレート、ブトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、ジメトキシカルボニルメチルモノメチルサイトレート、ジメトキシカルボニルメチルモノエチルサイトレート、ジメトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート、ジエトキシカルボニルメチルモノメチルサイトレート、ジエトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート、ジエトキシカルボニルメチルモノオクチルサイトレート、ジブトキシカルボニルメチルモノメチルサイトレート、ジブトキシカルボニルメチルモノエチルサイトレート、ジブトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート及び、

これらの化合物の前記一般式 (3) における  $R^5$  の部分がアセチル化された化合物等が挙げられる。

この中でも、メトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、エトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、ブトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート、ジメトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート、ジエトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート、ジブトキシカルボニルメチルモノブチルサイトレート等が好ましく、エトキシカルボニルメチルジブチルサイトレートがより好ましい。

# 【0070】

## 数平均分子量

混基エステルの数平均分子量は、特に限定されないが、一般に分子量が小さいほど可塑効果が大い反面、安定性が低く、成型品表面へのブリードアウトによるブロッキングおよび汚れ発生の可能性が大きくなる。そのため、混基エステル

の数平均分子量は 2 0 0 ~ 1 5 0 0 の程度が好ましく、3 0 0 ~ 1 0 0 0 程度がより好ましい。

## 用途

本発明の混基エステルは、生分解性を有し、さらに脂肪族系ポリエステル樹脂との相溶性が良好であることから、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用可塑剤として好適に使用できる。

【0 0 7 1】

## (I I) 生分解性樹脂組成物

### 基本的構成

本発明の生分解性樹脂組成物は、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂 (A) と、脂肪族多塩基酸と 2 種以上のアルコール又はエーテルアルコールとのエステル (本発明の混基エステル) からなる可塑剤 (B) とを含む樹脂組成物である。

【0 0 7 2】

### 生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂 (A)

生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂 (A) としては、ヒドロキシカルボン酸の脱水重縮合により得られるポリマー (A 1)、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを主成分として合成される脂肪族ポリエステル (A 2)、ヒドロキシカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールのターポリマー (A 3) が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとから合成される脂肪族・芳香族ポリエステル (A 4) についても本発明では脂肪族系ポリエステル樹脂に含める。

本発明において、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂としては、上記の (A 1) ~ (A 4) に含まれる任意の樹脂を混合して使用できる。特に、ポリマー (A 1) または / 及び (A 2) を用いることが好ましい。

【0 0 7 3】

### <ヒドロキシカルボン酸のポリマー (A 1)>

ポリマー (A 1) の原料であるヒドロキシカルボン酸としては、例えばグリコール酸、乳酸、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸、 $\beta$ -ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシピバリン酸等が挙げられる。これらに光学異性体が存在する



場合は、D体、L体、またはラセミ体のいずれも使用できる。これらを脱水重縮合させることにより高分子量物が得られる。

また、本発明において、ポリマー(A1)には、ヒドロキシカルボン酸誘導体であるエステルに対してエステル交換を行うことにより得られるポリマーや、ヒドロキシカルボン酸誘導体である環状エステル(ラクトン)の開環重合により得られるポリマー(ポリラクトン)も含まれる。ポリラクトンの具体例としては、ダイセル化学工業株式会社製の商品名「セルグリーン」、ユニオンカーバイド社製「トーンポリマー」、ソルベイ社製「カパ」等が挙げられる。

ポリマー(A1)としては、ポリヒドロキシプロピオン酸、ポリヒドロキシ酪酸、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等が好ましく、ポリ乳酸、ポリカプロラクトンがより好ましい。

【0074】

#### <<ポリ乳酸>>

ポリ乳酸について詳しく説明すると、ポリ乳酸の原料としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸またはそれらの混合物、及び乳酸の環状二量体であるラクタイドを挙げることができる。乳酸は、砂糖、スターチ等の再生可能な資源を発酵することにより得られる点で、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂の中でも有用な原料である。

【0075】

本発明において使用されるポリ乳酸の製造方法は、特に限定されず、乳酸を直接脱水縮合させる方法、及び、乳酸から環状二量体であるラクタイドを合成し、開環重合により高分子量のポリ乳酸を得る方法、乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状二量体(例えば、ラクタイドやグリコライドと $\epsilon$ -カプロラクトン)を触媒の存在下で開環重合する方法などを採用できる。

【0076】

また、ポリ乳酸の性質を損なわない程度に、乳酸以外の他のヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコール、脂肪族多塩基酸等を共重合しても構わない。更に、分子量増大を目的にして、少量の鎖延長剤(例えばジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等)を使用できる。

## 【0077】

ポリ乳酸の重量平均分子量 (Mw) は、1万～100万程度が好ましく、3万～60万程度がより好ましく、5万～40万程度が更に好ましい。重量平均分子量 (Mw) が余りに小さい場合、機械的強度が十分でなく、逆に分子量が余りに大きいと加工性が劣る。本発明の範囲であればこのような問題が生じない。

## 【0078】

ポリ乳酸の具体例として、株式会社島津製作所製「LACTY9030」、三井化学株式会社製「レイシア」、ユニチカ株式会社製「テラマック」、三菱樹脂株式会社製「エコロージュ」、大日本インキ化学工業株式会社製「CPLA (仮称)」、Cargill-Dow社 (米) 製「eco-PLA」、カネボウ合繊株式会社「ラクトロン」等が挙げられる。

<脂肪族ポリエステル (A2)>

脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを主成分として合成される脂肪族ポリエステル (A2) は、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを種々組み合わせて製造されるポリエステルであって、生分解性を有するものであれば、特に限定されない。

## 【0079】

脂肪族ポリエステル (A2) の原料のうちの1つである脂肪族二価アルコールの具体例としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

これらの中では、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオールが好ましく、1, 4-ブタンジオールがさらに好ましい。

## 【0080】

脂肪族ポリエステル (A2) の他方の原料である脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、例えばコハク酸、蔞酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリ

ン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中では、コハク酸、アジピン酸が好ましい。

#### 【0081】

脂肪族ポリエステル(A2)は、柔軟性等の樹脂の諸物性や生分解性を損なわない範囲内で、脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールの他に、脂肪族ヒドロキシカルボン酸のような第三成分を重合成分として使用して合成されたものであってもよい。

重合可能な脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば乳酸、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。これらに光学異性体が存在する場合は、D体、L体、またはラセミ体のいずれでもよい。さらに脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状エステル、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトン等も使用できる。これらは、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0082】

脂肪族ポリエステル(A2)の製造方法としては、これらを直接重合して高分子量物を得る直接重合法と、オリゴマー程度に重合した後、鎖延長剤等で高分子量物を得る間接重合法との双方を採用できる。詳しくは、直接重合法においては、通常原料化合物中に含まれる水分または重合中に発生する水分等を除去しながら高分子量物を得る。また、間接重合法には、原料化合物を選択してオリゴマー程度にまで重合した後、分子量増大を目的として、少量の鎖長延長剤(例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物)を使用して高分子量化する方法、及び、カーボネート化合物を用いて高分子量脂肪族ポリエステルカーボネートを得る方法等がある。本発明においては、これらのいずれの方法も使用できる。

#### 【0083】

脂肪族ポリエステル(A2)は、テレフタル酸、カーボネート等を共縮合した

変性脂肪族ポリエステルであってもよい。

【0084】

テレフタル酸を共縮合した変性脂肪族ポリエステルの具体例として、BASF社製「ECOFLEX」、EASTMAN CHEMICAL社製「EASTAR BIO」、DuPONT社製「BIOMAXS」等が挙げられ、カーボネートを共縮合した例として三菱瓦斯化学株式会社製「ユーベック」等が挙げられる。

【0085】

脂肪族ポリエステル(A2)としては、具体的には、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリヘキサメチレンオキサレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリヘキサメチレンオキサレート等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上混合して使用できる。

すでに工業化されているために入手が容易である点及び得られるポリマーの性質(融点、生分解性)の点において、特に、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートまたはポリブチレンサクシネートアジペートが好ましく、ポリブチレンサクシネートまたはポリブチレンサクシネートアジペートがより好ましい。

【0086】

ポリブチレンサクシネートの具体例としては、昭和高分子株式会社製「ピオノーレ」、SKインダストリー社製「スカイグリーン」等が挙げられる。ポリブチレンサクシネートアジペートの具体例としては、昭和高分子株式会社製「ピオノーレ」等が挙げられる。ポリエチレンサクシネートの例としては、株式会社日本触媒製「ルナーレ」等が挙げられる。

【0087】

本発明で使用する脂肪族ポリエステル(A2)の重量平均分子量は、実用上十分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分

子量で、1～100万程度が好ましく、3～50万程度がより好ましく、5～30万程度がさらにより好ましい。分子量が余りに小さいと機械的強度が不十分となる。一方、分子量が余りに大きいと成形加工性に劣り、すなわち取り扱いが困難になり易い。本発明の範囲であればこのような問題が生じない。

#### 【0088】

また、脂肪族ポリエステル（A2）の融点は70～200℃程度、特に80～160℃程度であるのが好ましい。融点が余りに低いと耐熱性が低下し、逆に融点が余りに高いものは、構造的に製造が難しい。本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

#### ＜ターポリマー（A3）＞

本発明の脂肪族系ポリエステル樹脂としては、前述したように、ヒドロキシカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのターポリマー（A3）も使用できる。

#### 【0089】

ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールとしては、特に限定されず、例えばポリマー（A1）及び（A2）の原料として例示したものを使用できる。ヒドロキシカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの好ましい組み合わせとしては、乳酸／コハク酸／エチレングリコール、乳酸／コハク酸／1，4－ブタンジオール、乳酸／アジピン酸／エチレングリコール、乳酸／アジピン酸／1，4－ブタンジオール等の組み合わせが挙げられる。

#### 【0090】

ターポリマー（A3）の重量平均分子量は、実用上十分な機械物性を示すものであれば特に制限されない。

#### 脂肪族・芳香族ポリエステル（A4）

前述したように、本発明において脂肪族系ポリエステル樹脂（A）には、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのポリエステルも含まれる。

#### 【0091】

脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールとしては、特に限定されず、例えばポ

リマー（A2）について例示したものを使用できる。また、芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されず、（オルソ）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの公知のものを使用できる。

## 【0092】

脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの好ましい組み合わせとしてはコハク酸／テレフタル酸／ブタンジオール、コハク酸／テレフタル酸／エチレングリコール、コハク酸／イソフタル酸／ブタンジオール、コハク酸／イソフタル酸／エチレングリコール、アジピン酸／テレフタル酸／ブタンジオール、アジピン酸／テレフタル酸／エチレングリコール、アジピン酸／イソフタル酸／ブタンジオール、アジピン酸／イソフタル酸／エチレングリコール等の組み合わせが挙げられる。

## 【0093】

脂肪族ジカルボン酸／芳香族ジカルボン酸の共重合比率は、モル比で、通常1／0.02～1／5程度、特に1／0.05～1／2程度であることが好ましい。

## 【0094】

脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのポリエステル（A4）の具体例としては、BASF社製「ECOFLEX」、EASTMAN CHEMICAL社製「EASTAR BIO」、DuPONT社製「BIOMAXS」等が挙げられる。

## 【0095】

ポリエステル（A4）の重量平均分子量は、実用上十分な機械物性を示すものであれば特に制限されない。

混基エステル可塑剤（B）

混基エステル可塑剤（B）としては、前述した本発明の混基エステルからなる可塑剤を使用できる。

## 【0096】

混基エステル系可塑剤の添加量は、脂肪族系ポリエステル樹脂（A）100重量部に対して、通常3～50重量部程度、特に5～40重量部程度、さらに特に

8～30重量部程度とするのが好ましい。余りに添加量が少ないと、可塑化効果が不十分となり目的の柔軟性を付与することができない。逆に余りに添加量が多いと可塑剤のブリードアウトが生じる場合がある。本発明の範囲であればこのような問題が生じない。

#### その他の成分

本発明の生分解性樹脂組成物には、必要に応じて、生分解性樹脂組成物に通常添加されるその他の成分を、本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。このような成分として、例えば改質剤、結晶核剤、香料、抗菌剤、顔料、染料、耐熱材、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、耐電防止剤、安定剤、充填剤、強化剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、その他の可塑剤、その他の重合体（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等の熱可塑性樹脂）、木粉、でんぶん等が挙げられる。

#### 【0097】

本発明の混基エステルは、可塑剤として単独で使用するだけでも十分な性能が得られるが、他の可塑剤との併用も可能である。他の可塑剤としては、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂の可塑剤として公知の可塑剤を、制限なく使用できる。このような公知の可塑剤として、二塩基酸エステル、クエン酸エステル、ポリアルキレングリコールジエステル、多価アルコールエステル、ポリエステル可塑剤またはポリエーテルエステル可塑剤等が挙げられる。

#### 製造方法

可塑剤（B）は、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂（A）の重合原料に添加してもよく、ポリエステル樹脂（A）の重合工程中に混合してもよく、ポリエステル樹脂（A）の重合後に混合してもよい。但し、重合原料に添加したり重合工程中に添加する場合には、可塑剤（B）が、エステル交換反応によりポリエステル樹脂（A）と共重合したり、可塑剤が分解したりする場合があり、所望の可塑効果を正確に実現できない可能性がある。従って、可塑剤（B）を、ポリエステル樹脂（A）の重合後であって、成型前または成型工程中に混合するのが好ましい。

## 【0098】

ポリエステル樹脂（A）と混基エステル系可塑剤（B）の混合方法や混合装置は、特に限定されず、公知の方法を採用できる。特に、連続的に処理できるものが工業的には有利で好ましい。例えば、ポリエステル樹脂（A）と可塑剤（B）とを所定比率で混合し、そのまま押出成型機のホッパー内に投入し、溶融させ、直ちに成形することができる。また、例えばポリエステル樹脂（A）と可塑剤（B）とを溶融混合した後、一旦ペレット化し、その後で必要に応じて溶融成形することもできる。ポリエステル樹脂（A）と混基エステル系可塑剤（B）とを均一に混合させるためには一旦ペレット化する後者の方法が好ましい。

## 【0099】

これらの溶融混合法の場合は、ポリマーの劣化、変質を実質的に防ぐことが望ましく、そのためにはできるだけ低温で短時間内に混合することが好ましい。溶融押出温度は、使用する樹脂の融点及び樹脂（A）と可塑剤（B）との混合比率等を考慮して適宜選択すればよいが、通常100～250℃程度とすればよい。

## 【0100】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例並びに試験例を挙げて、さらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 1. 配合成分

本実施例及び比較例では、以下に示す配合成分を使用した。

## 1) 脂肪族系ポリエステル樹脂（A）

ポリ乳酸：株式会社島津製作所製「LACTY9030」

（ヒドロキシカルボン酸のポリマー（A1））

脂肪族ポリエステル：昭和高分子株式会社製

「ピオノーレ#3020」（脂肪族ポリエステル（A2））

## 2) 混基エステル系可塑剤（B）

メチルジグリコールブチルジグリコールアジペート：

混基エステル1

ベンジルブチルジグリコールアジペート：混基エステル2



ベンジルメチルジグリコールアジペート : 混基エステル 3

エトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート :

混基エステル 4

### 3) 単一エステル系可塑剤 (比較例で使用)

ビス (ブチルジグリコール) アジペート : 単一エステル 1

大八化学工業株式会社製 商品名「B X A」

ビス (メチルジグリコール) アジペート : 単一エステル 2

大八化学工業株式会社製 商品名「M X A」

ジベンジルアジペート : 単一エステル 3

トリエトキシカルボニルメチルサイトレート : 単一エステル 4

トリブチルサイトレート : 単一エステル

(T B C)

【0101】

## 2. 合成例

### 合成例 1 (混基エステル 1 の合成)

攪拌機、温度計、水分け装置及び還流管を備えた 1 リットルの四つ口フラスコに、アジピン酸 146.0 g (1.0 モル)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル 120.0 g (1.0 モル)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル 178.2 g (1.1 モル)、パラトルエンスルホン酸 1.9 g およびトルエン 120.0 g を充填した。この混合溶液を常圧下で攪拌しながら 118℃ まで 30 分かけて加熱昇温した。同温度 (118℃) で還流が始まったが、エステルの生成に伴って還流開始後 6 時間で温度が 145℃ まで上昇し、反応回収水 37.3 g (2.1 モル) が回収され、これ以上の水の生成が認められなかったため反応を終了した。反応終了後、反応生成物を 60℃ まで冷却し、同温度 (60℃) で、反応生成物の酸価に対して 2 倍となる炭酸ナトリウム (合成例 1 では 2.4 g) と水 120.0 g を添加し中和を行った。更に、有機層を 120.0 g の水で洗浄した後、120℃ になるまで加熱し、約 4 kPa に到達するまでトルエンを回収し、引き続いて同減圧下 120℃ で水蒸気蒸留を 1 時間行い、反応生成物から低沸点の成分を除去し、無色透明の液体 380.5 g を得た。収率は 96.

9%で、生成物の酸価は0.09 (KOHmg/g)であった。

【0102】

合成例2 (混基エステル2の合成)

アルコールの原料として、ベンジルアルコール108.0g (1.0モル) およびジエチレングリコールモノブチルエーテル166.3g (1.03モル) を用いること以外は合成例1と同様にして、無色透明の液体369.5gを得た。収率は97.1%で、生成物の酸価は0.08 (KOHmg/g)であった。

【0103】

合成例3 (混基エステル3の合成)

ジエチレングリコールモノブチルエーテル178.2g (1.1モル) の代わりにベンジルアルコール114.9g (1.06モル) を用いること以外は合成例1と同様にして、無色透明の液体323.0gを得た。収率は85.0%で、生成物の酸価は0.09 (KOHmg/g)であった。

【0104】

合成例4 (混基エステル4の合成)

攪拌機、温度計、還流管を備えた1リットルの四つ口フラスコに、クエン酸 (無水和物) 192.0g (1.0モル)、ブタノール148.0g (2.0モル) を仕込み、この混合溶液を常圧下で攪拌しながら110℃まで30分かけて加熱昇温した。反応温度115℃まで6時間で反応させた。反応生成物を60℃まで冷却し、同温度(60℃)で、反応生成物の酸価に対して2倍となる炭酸ナトリウム80.0gと水170.0gの混合溶液をゆっくりと追加し中和を行った。その後常圧下で脱水を行い、水100.0gを回収した。引き続き、水分け装置を取り付け、モノクロル酢酸エチル147.0g (1.2モル)、トリエチルアミン1.0g及びトルエン100.0gを仕込み、約67kPaの減圧下で攪拌しながら110℃まで30分で昇温した。反応開始後10時間で水124.0gを回収し反応を終了した。反応終了後、反応生成物を40℃まで冷却し、1%塩酸水溶液340.0gを添加し、副生した塩化ナトリウム及びトリエチルアミンの4級アンモニウム塩を除去した。次に有機層を酸価に対して2倍の炭酸ナトリウム5.0gと水340.0gを添加し中和を行った。更に、有機層を340.0

gの水で洗浄した後、120℃になるまで加熱し、約4 kPaに到達するまでトルエンを回収し、引き続いて同減圧下120℃で水蒸気蒸留を1時間行い、反応生成物から低沸点の成分を除去し、赤黄色透明の液体270.0 gを得た。収率は69.1%で、生成物の酸価は0.025 (KOHmg/mg)であった。

【0105】

合成参考例1 (単一エステル3の合成)

攪拌機、温度計、水分け装置及び還流管を備えた1リットルの四つ口フラスコに、アジピン酸146.0 g (1.0モル)、ベンジルアルコール237.6 g (2.2モル)、パラトルエンスルホン酸1.9 gおよびトルエン100.0 gを仕込み、約67 kPaの減圧下で攪拌しながら20分かけて95℃まで加熱昇温した。同温度(95℃)で還流が始まったが、エステルの生成に伴って還流開始後6時間で温度が125℃まで上昇し、反応回収水36.0 g (2.0モル)が回収され、これ以上の水の生成が認められなかったため反応を終了した。反応終了後は合成例1と同様にして、無色透明の液体319.2 gを得た。収率は97.8%で、生成物の酸価は0.09 (KOHmg/g)であった。

【0106】

合成参考例2 (単一エステル4の合成)

攪拌機、温度計、水分装置および還流管を備えた1リットルの四つ口フラスコに、クエン酸3ナトリウム2水和物294.1 g (1.0モル)、モノクロル酢酸エチル404.3 g (3.3モル)、トリエチルアミン0.3 gおよびトルエン77.5 gを仕込み、約53 kPaの真空状態で攪拌しながら30分かけて110℃まで加熱昇温した。同温度(110℃)でトルエンが環流し始めて安定したところで、トリエチルアミン11.8 gを10時間で追加した。反応開始後16時間でクエン酸3ナトリウム2水和物の結晶水36.0 g (2.0モル)が回収され、これ以上の水の生成が認められなかったため、1時間の熟成を行った後に反応を終了した。反応終了後、40℃まで冷却し、1%塩酸水溶液560.0 gを添加し、副生した塩化ナトリウム及びトリエチルアミンの4級アンモニウム塩を除去した。次に有機層に酸価に対して2倍の炭酸ナトリウム14.2 gと水185.0 gを添加し中和を行った。更に、有機層を185.0 gの水で洗浄した

後、120℃になるまで加熱し、約5 kPaに到達するまでトルエンを回収し、引き続いて同減圧下で水蒸気蒸留を1時間行い、反応生成物から低沸点の成分を除去し、赤黄色透明の液体412.4 gを得た。収率は91.5%で、生成物の酸価は0.126 (KOH mg/g) であった。

## 【0107】

合成参考例3 (単一エステル5の合成)

攪拌機、温度計、冷却管および留出分回収用の受器を備えた1リットルの四つ口フラスコに、クエン酸(無水和物) 192.0 g (1.0モル)、ブタノール 267.0 g (3.6モル) および硫酸1.9 gを充填し、この混合溶液を常圧下で攪拌しながら95℃まで20分かけて加熱昇温した。受器にエステル反応によって副生する水およびブタノールを回収しながら反応温度105℃まで3時間攪拌し、引き続き、受器にエステル反応によって副生する水およびブタノールを回収しながら反応温度101～143℃でブタノール222.0 g (3.0モル) を3時間で追加し反応を完結させた。反応終了後、反応生成物を60℃まで冷却し、同温度(60℃)で、反応生成物の酸価に対して2倍となる炭酸ナトリウム2.0 gと水120.0 gを添加し中和を行った。更に、有機層を120.0 gの水で洗浄した後、120℃になるまで加熱し、約4 kPaに到達するまで過剰のブタノールを回収し、引き続いて同減圧下120℃で水蒸気蒸留を1時間行い、反応生成物から低沸点の成分を除去し、無色透明の液体329.0 gを得た。収率は94.1%で、生成物の酸価は0.025 (KOH mg/mg) であった。

## 【0108】

3. 評価方法1) 試験片の作成1

## ①ポリ乳酸

ポリ乳酸100重量部に対して可塑剤15部、20部または30部添加し、ロール温度160～165℃で10分間ロール練りしてシートを作成後、圧縮成型機(加熱: 155℃×150 Kg/cm<sup>2</sup>×3分、冷却50 Kg/cm<sup>2</sup>×3分)にて厚さ0.5 mmのシートを作成した。さらに、このシートを用いて幅25

mm、長さ115mmの短冊形のダンベル（JIS K7127/5：試験片タイプ5）を作成した。

【0109】

#### ②脂肪族ポリエステル

ロール温度を95～100℃、圧縮成型機での加熱温度を95℃にした以外は、ポリ乳酸の場合と同様にした。

【0110】

#### 2) ブリードテスト

3cm×4cmの試験片をフィルムより切り抜き、恒温乾燥後中で80℃×24時間エージングを行った。その後、試験片表面の状態を目視で確認し、評価を行った。以下の基準でブリード性を評価した。

【0111】

- ：可塑剤のブリードなし
- △：可塑剤のブリード少しあり
- ×：可塑剤のブリードあり

【0112】

#### 3) 耐水性テスト

3cm×4cmの試験片をフィルムより切り抜き、重量を測定して、室温で48時間水中に浸漬した。その後、試験片を取り出して付着水を十分に拭き取り、シリカゲル入りのデシケーターで12時間乾燥後に重量を測定し、重量減量率（％）より、以下の基準で耐水性を評価した。

【0113】

- ：重量増減0.50％未満
- △：重量増減0.50～1.0％未満
- ×：重量増減1.0％以上

#### 4) 引張試験

JIS K7127に準じて引張弾性率（kgf/cm<sup>2</sup>）及び引張伸び（％）の測定を行った。

【0114】

ダンベル幅 : 6.85 mm  
 フィルム厚さ : 0.55 ± 0.1 mm  
 ロードセル : 50 kg  
 チャック間距離 : 50 mm  
 テストスピード : 5 mm/min (ポリ乳酸)  
 300 mm/min (ビオノーレ)

試験片タイプ : 5

#### 4. 試験片の作製例及び評価結果

##### 4-1. ポリ乳酸

###### 実施例 1 (ポリ乳酸)

脂肪族系ポリエステル樹脂 (A) として島津製作所製のポリ乳酸「LACTY 9030」100重量部に対して、混基エステル系可塑剤 (B) として混基エステル 1 を 20 重量部を使用して前記説明した方法により試験片を作製した。

【0115】

###### 実施例 2 (ポリ乳酸)

実施例 1 において、混基エステル 1 に代えて混基エステル 2 を使用した他は実施例 1 と同様にして試験片を作製した。

【0116】

###### 実施例 3 (ポリ乳酸)

実施例 1 において、混基エステル 1 に代えて混基エステル 3 を使用した他は実施例 1 と同様にして試験片を作製した。

【0117】

###### 実施例 4 (ポリ乳酸)

混基エステル系可塑剤 (B) として混基エステル 4 を 30 重量部使用した他は実施例 1 と同様にして試験片を作製した。

【0118】

###### 比較例 1

可塑剤を使用しない他は実施例 1 と同様にして試験片を作製した。

【0119】

比較例 2～6

可塑剤として混基エステル 1 に代えて、単一エステル 1～5 を 20 重量部使用した他は実施例 1 と同様にして試験片を作製した。

## 【0120】

実施例 1～3 及び比較例 1～4 の組成及び試験結果を以下の表 1 に示し、実施例 4 及び比較例 1、5、6 の組成及び試験結果を以下の表 2 に示す。

## 【0121】

【表 1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組 成 部	(A)樹脂成分	ポリ 乳酸	100	100	100	100	100	100	100
	(B)可塑剤 成分	混基 1	20	—	—	—	—	—	—
		混基 2	—	20	—	—	—	—	—
		混基 3	—	—	20	—	—	—	—
		単一 1	—	—	—	—	20	—	—
		単一 2	—	—	—	—	—	20	—
		単一 3	—	—	—	—	—	—	20
物 性	(1)ブリード性		○	○	○	—	×	○	△
	(2)耐水性		○	○	○	—	×	×	○
	(3)引張 弾性率	kgf/cm <sup>2</sup>	278	456	5733	24820	4926	1817	3557
	(4)伸び率	%	>300	>300	275	3	16	23	200

(混基；混基エステル、単一；単一エステル)

## 【0122】

表 1 から明らかなように、可塑剤として単一エステルを使用した比較例 2、比較例 3 及び比較例 4 の試験片では、ブリード性及び耐水性の双方を満足することはできなかった。また、引張弾性率が大きく伸び率が小さく、すなわち可塑化効果が悪かった。

## 【0123】

これに対して、混基エステル系可塑剤 (B) としてメチルジグリコールブチル

ジグリコールアジペート（混基1）及びベンジルブチルジグリコールアジペート（混基2）を使用した実施例1及び2の各試験片は、ブリード性及び耐水性の双方が優れていた。また、引張弾性率が小さく伸び率が大きく、すなわち優れた可塑化効果を示した。この結果は、可塑剤としてビス（ブチルジグリコール）アジペート（単一1）を使用した比較例2、可塑剤としてビス（メチルジグリコール）アジペート（単一2）を使用した比較例3、可塑剤としてジベンジルアジペート（単一3）を使用した比較例4に比べて優れた結果であった。

## 【0124】

混基エステル系可塑剤（B）としてベンジルメチルジグリコールアジペート（混基3）を使用した実施例3の試験片は、ブリード性、耐水性および伸び率のいずれについても優れていた。この結果は、可塑剤としてビス（メチルジグリコール）アジペート（単一2）を使用した比較例3、可塑剤としてジベンジルアジペート（単一3）を使用した比較例4に比べて優れた結果であった。

## 【0125】

【表2】

			実施例 4	比較例 1	比較例 5	比較例 6
組 成 部	(A)樹脂成分	ポリ乳酸	100	100	100	100
	(B)可塑剤 成分	混基4	30	—	—	—
		単一4	—	—	20	—
		単一5	—	—	—	20
物 性	(1)ブリード性		○	—	○	×
	(2)耐水性		○	—	○	○
	(3)引張弾性率	kgf/cm <sup>2</sup>	28	24820	9257	5274
	(4)伸び率	%	300	3	200	100

（混基；混基エステル、単一；単一エステル）

## 【0126】

表2から明らかなように、可塑剤として単一エステル4を用いた比較例5の試験片では、引張弾性率が大きく伸び率がやや小さく、すなわち可塑化効果が劣っていた。また、可塑剤として単一エステル5を用いた比較例6の試験片では、ブ



リード性が悪く、また引張弾性率が大きく伸び率が小さく、すなわち可塑化効果が劣っていた。

【0127】

これに対して、混基エステル系可塑剤（B）としてエトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート（混基4）を使用した実施例4の試験片では、ブリード性及び耐水性の双方に優れ、また引張弾性率が小さく伸び率が大きく、すなわち優れた可塑化効果を示した。

#### 4-2. 脂肪族ポリエステル（A2）

##### 実施例5（脂肪族ポリエステル）

脂肪族系ポリエステル（A）として昭和高分子株式会社製の脂肪族ポリエステル「ピオノーレ#3020」100重量部に対して、混基エステル系可塑剤（B）として混基エステル2を15重量部を使用して、前記説明した方法により試験片を作製した。

【0128】

##### 実施例6（脂肪族ポリエステル）

実施例5において、混基エステル2に代えて混基エステル3を使用した他は、実施例5と同様にして試験片を作製した。

【0129】

##### 実施例7（脂肪族ポリエステル）

実施例5において、混基エステル2に代えて混基エステル4を30重量部使用した他は、実施例5と同様にして試験片を作製した。

【0130】

##### 比較例7（脂肪族ポリエステル）

実施例5において、可塑剤を使用しなかった他は、実施例5と同様にして試験片を作製した。

【0131】

##### 比較例8（脂肪族ポリエステル）

実施例5において、混基エステル2に代えて単一エステル1を使用した他は、実施例5と同様にして試験片を作製した。

## 【0132】

比較例 9（脂肪族ポリエステル）

実施例 5 において、混基エステル 2 に代えて単一エステル 2 を 20 重量部使用した他は、実施例 5 と同様にして試験片を作製した。

## 【0133】

比較例 10（脂肪族ポリエステル）

実施例 5 において、混基エステル 2 に代えて単一エステル 3 を使用した他は、実施例 5 と同様にして試験片を作製した。

## 【0134】

比較例 11（脂肪族ポリエステル）

実施例 5 において、混基エステル 2 に代えて単一エステル 4 を 30 重量部使用した他は、実施例 5 と同様にして試験片を作製した。

## 【0135】

比較例 12（脂肪族ポリエステル）

実施例 5 において、混基エステル 2 に代えて単一エステル 5 を使用した他は、実施例 5 と同様にして試験片を作製した。

## 【0136】

実施例 5、6 及び比較例 7～10 の組成及び試験結果を以下の表 3 に示し、実施例 7 及び比較例 7、11、12 の組成及び試験結果を以下の表 4 に示す。

## 【0137】

【表 3】

			実施例 5	実施例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
組 成 部 物 性	(A)樹脂成分	ポリエステル	100	100	100	100	100	100
	(B)可塑剤 成分	混基 2	15	—	—	—	—	—
		混基 3	—	15	—	—	—	—
		単一 1	—	—	—	15	—	—
		単一 2	—	—	—	—	20	—
		単一 3	—	—	—	—	—	15
	(1)ブリード性		○	○	—	△	○	△
	(2)耐水性		○	△	—	×	×	○
	(3)引張弾性率	kgf/cm <sup>2</sup>	1754	1829	3640	1933	1914	1895
	(4)伸び率	%	250	250	200	300	280	250

(混基；混基エステル、単一； 単一エステル)

## 【0138】

表 3 から明らかなように、可塑剤としてビス（ブチルジグリコール）アジペート（単一 1）を用いた比較例 8 の試験片、可塑剤としてビス（メチルジグリコール）アジペート（単一 2）を使用した比較例 9 の試験片、及び、ジベンジルアルコール（単一 3）を用いた比較例 10 の試験片では、ブリード性及び耐水性の双方を満足することはできなかった。

## 【0139】

これに対して混基エステル系可塑剤（B）としてペンジルブチルジグリコールアジペート（混基 2）を用いた実施例 5 の試験片では、ブリード性及び耐水性の双方に優れていた。特に、比較例 8 及び 10 の各試験片に比べてブリード性に優れていた。

## 【0140】

また、混基エステル系可塑剤（B）としてペンジルメチルジグリコールアジペートを使用した実施例 6 の試験片では、ブリード性に優れるとともに耐水性にもやや優れていた。この結果は、比較例 9 の試験片より優れ、また比較例 10 の試験片に比べてブリード性に優れていた。

【0141】

【表4】

			実施例 7	比較例 7	比較例 11	比較例 12
組 成 ／ 部 物 性	(A)樹脂成分	ポリエステル	100	100	100	100
	(B)可塑剤 成分	混基4	30	—	—	—
		単一4	—	—	30	—
		単一5	—	—	—	15
	(1)ブリード性		○	—	△	×
	(2)耐水性		○	—	×	○
	(3)引張弾性率	kgf/cm <sup>2</sup>	1359	3640	1330	1879
	(4)伸び率	%	500	200	500	500

【0142】

表4から明らかなように、混基エステル系可塑剤（B）としてエトキシカルボニルメチルジブチルサイトレート（混基4）を使用した実施例7では、耐ブリード性及び耐水性の双方に優れていた。この結果は、可塑剤としてトリエトキシカルボニルメチルサイトレート（単一4）を使用した比較例11の試験片及び可塑剤としてトリブチルサイトレート（単一5）を使用した比較例12の試験片に比べて優れていた。また、引張弾性率が比較例12の試験片に比べて小さかった。

【0143】

## 【発明の効果】

本発明によると、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤として望まれる特性を自由に設計できるエステル化合物、このようなエステルからなる生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤、このようなエステルを可塑剤として含有する生分解性樹脂組成物が提供される。

また本発明によると、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤として使用する場合に、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物を与えるエステル化合物、このようなエステルからなる生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤、及び、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリー

ドアウトし難い生分解性樹脂組成物が提供される。

【0144】

さらにいえば、本発明のエステル化合物は、脂肪族多塩基酸と2種以上のアルコール又はエーテルアルコールとのエステル（混基エステル）であるために、アルコールまたはエーテルアルコールの種類を選択して組み合わせることにより、可塑剤として所望の特性を有するエステル化合物を自由に設計できる。

【0145】

これにより、従来の単一種類のアルコールまたはエーテルアルコールを使用することにより得られる単一のエステル化合物を混合使用する場合に比べて、個々の単一エステル化合物の特徴を併せ持ち、さらに混合使用しただけでは得られない効果も奏するようになる。すなわち単一エステル化合物の混合使用と同等またはそれ以上の効果が得られる。

【0146】

具体的には、本発明のエステル化合物によると、特に、従来の単一のエステル化合物では達成できなかったブリード性及び耐水性の双方を達成できる可塑剤とすることができる。また、引張弾性率・伸び率が著しく改善され、すなわち可塑化効果が著しく向上する。これにより、少量添加するだけで、比較的硬質なポリ乳酸等の生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂に柔軟性を付与することができる。

【0147】

さらに具体的には、二塩基酸エステル（B1）又はクエン酸エステル（B2）において、例えば、耐水性を向上させるために芳香族エステル基の導入が考えられる。例えばベンジルアルコールおよびジエチレングリコールモノメチルエーテルをアジピン酸と反応させることにより、ベンジルメチルジグリコールアジペートが得られる。これは、ジベンジルアジペート、ビス（メチルジグリコール）アジペートの単独使用に比べて、引張弾性率・伸び率・耐水性等が著しく改善される。

【0148】

また、2種以上の可塑剤を混合使用する場合には、作業が繁雑になり、また生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂とのブレンドの際に、個々の可塑剤と樹脂との

相溶性等の違いより均一に混合できずに、それにより樹脂組成物の物性等に悪影響が出る可能性がある。それに対して、本発明の混基エステルを使用する場合には、可塑剤として一成分を添加するだけで済むため、作業が簡単であり、また生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂とのブレンドの際にも均一に混ざり、その結果得られた樹脂も異方性がないという利点がある。

## 【 0 1 4 9 】

さらに、本発明のエステル化合物は、ポリ乳酸等の透明な基材樹脂に添加する場合に、その透明性を維持できる。

## 【 0 1 5 0 】

これらの結果、本発明のエステル化合物を生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂に可塑剤として添加することにより、柔軟性、耐水性に優れ、かつ、可塑剤のブリードアウトの無い生分解性樹脂組成物が得られる。また、透明な樹脂基材を使用する場合には透明な生分解性樹脂組成物が得られる。これにより本発明のエステル化合物を可塑剤として用いた生分解性樹脂組成物は、フィルム、シート、包装材、成形品等の材料として好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤として使用する場合に、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物を与えるエステル化合物、このようなエステルからなる生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂用の可塑剤、及び、耐水性に優れるとともに可塑剤がブリードアウトし難い生分解性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 脂肪族系多塩基酸と2種以上のアルコールまたはエーテルアルコールとのエステル化合物を、生分解性脂肪族系ポリエステル樹脂の可塑剤として用いることにより、耐水性及びブリード性の双方を兼ね備えた生分解性樹脂組成物が得られる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000149561]

1. 変更年月日 1999年 9月16日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区平野町1丁目8番13号  
氏 名 大八化学工業株式会社